

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-090484

(43)Date of publication of application : 06.04.1989

(51)Int.Cl.

G03G 21/00

(21)Application number : 62-248688

(71)Applicant : MINOLTA CAMERA CO LTD

(22)Date of filing : 01.10.1987

(72)Inventor : YASUTOMI HIDEO

OTA KAZUO

OSAWA MOCHIKIYO

DOI ISAO

FUJIWARA MASANORI

IINO SHUJI

TAKETOMI YUMIKO

MASAKI KENJI

(54) CLEANER BLADE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cleaner blade having wear resistance and durability by coating a plasma-polymerized film consisting of an amorphous carbon film deposited with an org. compd. by glow discharge plasma in a vacuum on a blade surface.

CONSTITUTION: The plasma-polymerized film 1 is coated as an overcoating layer on the surface of a cleaner blade consisting of a conductive base 3 and org. elastic body 2. This plasma-polymerized film consists of the amorphous carbon film deposited with the org. compd. by the glow discharge plasma in the vacuum. Not only the surface but also the side face of the org. elastic body are coated. The thickness of the coating film is preferably $0.2W50 \mu m$. The film is liable to be affected by the subsurface and the durability is degraded if the film is thin. The film is liable to crack and exfoliate and is charged up by friction with a photosensitive body if the film is too thick. The photosensitive body is then undesirably affected by such charge up. The cleaner blade having the wear resistance and durability is thereby obt'd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-90484

⑬ Int.Cl.⁴

G 03 G 21/00

識別記号

3 0 3

庁内整理番号

7204-2H

⑭ 公開 昭和64年(1989)4月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全18頁)

⑮ 発明の名称 クリーナーブレード

⑯ 特 願 昭62-248688

⑰ 出 願 昭62(1987)10月1日

⑱ 発 明 者 保 富 英 雄 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ
ノルタカメラ株式会社内

⑲ 発 明 者 太 田 和 夫 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ
ノルタカメラ株式会社内

⑳ 発 明 者 大 澤 以 清 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ
ノルタカメラ株式会社内

㉑ 出 願 人 ミノルタカメラ株式会 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル
社

㉒ 代 理 人 弁理士 青 山 蓼 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

クリーナーブレード

2. 特許請求の範囲

1. 表面が有機化合物を真空中グロー放電プラズマにより堆積させた非晶質炭素膜よりなるプラズマ重合膜に被覆されていることを特徴とする電子写真用クリーナーブレード。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は電子写真用クリーナーブレードに関する。

従来技術および問題点

電子写真法において、感光体上の潜像に対して現像された現像剤は、転写部で普通紙に忠実に転写されることが要求される。しかし、100%の理想的な転写はほとんど不可能であるために、感光体上に残ったトナーを拭いとるクリーニング工程が必要となる。

従来、クリーニング方法としてはブラシクリー

ニング、ブレードクリーニング、ウェーブクリーニング等の種々の方法が知られているが、複写装置の小型化、メンテナンスの容易性等からブレードクリーニング方式が主流を占めるにいたっている。

ブレードクリーニング方法は、ゴム状弾性重合体のシート片を感光体表面に接触させて、感光体上の残留トナーをシート片のエッジ部を利用してかき落とす方法である。

そのようなゴム状のシート片としては、通常シリコンゴム、ウレタンゴム等の弾性重合体を使用されるが、それらの弾性重合体は、柔らかいために耐摩耗性が小さい。そのため、耐久性が得られないばかりか、感光体との摩擦を介して、トナー中のカーボンブラックにより、そのエッジが削れ、クリーニング不良が発生する。このクリーニング不良は、感光体に付着したキャリアーによっても引き起こされる。

耐摩耗性を改良する手段としては、上記のような弾性重合体の表面に、耐摩耗性のある膜を、コ

ーティングする手段が知られている(例えば、特開昭49-117042号公報等)が、そのコーティング方法は、適当な耐摩耗性、摩擦係数を有する材料、例えば炭化ケイ素、二酸化モリブデン、等の無機物、あるいはエポキシ樹脂、フッ素化樹脂等の有機物を適当な溶剤に溶解して、ブレード片上に塗布するものである。

しかし、塗布方法では、最も塗布を行いたい部分であるブレード片のエッジ部に、塗布膜が形成されにくく、またブレード片と塗布膜の接着性が悪いために、塗布膜が剥がれやすく、耐久性も十分得られないという欠点がある。

発明が解決しようとする問題点

本発明は上記のような問題点を解消し、耐摩耗性、耐久性のあるクリーナーブレードを提供することを目的とする。

問題点を解決するための手段

すなわち、表面が有機化合物を真空中グロー放電プラズマにより堆積させた非晶質炭素膜よりなるプラズマ重合膜に被覆されていることを特徴と

する電子写真用クリーナーブレードに関する。

本発明のクリーナーブレードは、公知の導電性支持体と有機弾性体からなるクリーナーブレード表面にオーバーコート層としてプラズマ重合膜が被覆されている。第1図に本発明のクリーナーブレードの該略断面図を示した。(3)は導電性支持体、(2)は有機弾性体、(1)は有機化合物を真空中グロー放電プラズマにより堆積させた非晶質炭素膜よりなるプラズマ重合膜を示し、該プラズマ重合膜(1)は有機弾性体の表面だけでなく、その側面も被覆した構成とする。

本発明に使用する有機弾性体としてはある程度の弾性を有する弾性体材料、あるいは弾性を付与することのできる公知の材料、例えばポリエチレン、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化フッ化エチレン、ポリプロピレン、ポリビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン等の一般プラスチック、および天然ゴム、ポリウレタン、ネオプレン、ポリスチレンブタジエン、シリコンゴム等のゴム状物質が使用できる。

-3-

本発明は、そのような有機弾性体の上にさらにプラズマ重合膜を設ける(本明細書においてはプラズマ重合膜を以下「a-C:X膜」と称する)。

本発明においてはa-C:X膜(1)は、さらにa-C:X膜の高架橋層とa-C:X膜の低架橋層からなる2層構成にしてもよい。この場合、低架橋層を高架橋層の下に設け、この下層の低架橋層は圧力歪みを吸収するバッファー層として機能し、耐久性がさらに向上したものとなる。a-C:X膜の架橋度は、グロー放電重合条件により種々選択することができる。

本発明においては、グロー放電法によりa-C:X膜を形成するためのガスとしての、原料ガスとしては炭化水素ガス及びドーピング用化合物ガスが用いられ、キャリアーガスとしては一般に常用される水素ガス、窒素ガス或はアルゴン等不活性ガスが用いられる。

該炭化水素ガスの相状態は常温常圧において必ずしも気相である必要は無く、加熱或は減圧等により溶融、蒸発、昇華等を経て気化し得るもので

あれば、液相でも固相でも使用可能である。該炭化水素としては、例えば、飽和炭化水素、不飽和炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等が用いられる。

使用可能な炭化水素には種類が多いが、飽和炭化水素としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、イソヘキサン、ネオヘキサン、ジメチルブタン、メチルヘキサン、エチルペンタン、ジメチルペンタン、トリブタン、メチルヘプタン、ジメチルヘキサン、トリメチルペンタン、イソナノン等が用いられる。不飽和炭化水素としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブテン、ペンテン、メチルブテン、ヘキセン、テトラメチルエチレン、ヘプテン、オクテン、アレン、メチルアレン、ブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン、シクロペンタジエン、オシメン、アロシメン、ミルセン、ヘキサトリエン、アセチレン、ジアセチレン、メチルアセチレン、ブチン、ベン

-4-

チン、ヘキシシ、ヘプチン、オクチン等が用いられる。脂環式炭化水素としては、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロアロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、リモネン、テルピノレン、フェランドレン、シルベストレン、ツエン、カレン、ピネン、ボルニレン、カンフェン、フェンチエン、シクロフェンチエン、トリシクレン、ピサボレン、ジンギベレン、クルクメン、フムレン、カジネンセスキベニヘン、セリネン、カリオフィレン、サンクレン、セドレン、カンホレン、フィロクラデン、ポドカルブレン、ミレン等が用いられる。芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘミメリテン、プソイドクメン、メシチレン、ブレニテン、イソジュレン、ジュレン、ペンタメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、スチレン、ビフェニル、テルフェニル、ジフェニルメタ

ン、トリフェニルメタン、ジベンジル、スチルベン、インデン、ナフタリン、テトラリン、アントラセン、フェナントレン等が用いられる。

本発明における $\alpha-C:X$ 膜中に含まれる水素原子量は、炭素原子と水素原子の総量に対して概ね15乃至60原子%程度である。

本発明における $\alpha-C:X$ 膜中に含まれる水素原子の量は、成膜装置の形態並びに成膜時の条件により変化し、水素量が低くなる場合としては、例えば、基板温度を高くする、圧力を低くする、原料炭化水素ガスの希釈率を低くする、水素含有率の低い原料ガスを用いる、印加電力を高くする、交番電界の周波数を低くする、交番電界に重畳せしめた直流電界強度を高くする、等の場合が挙げられる。

本発明におけるブレードクリーナーとしての被覆膜としての $\alpha-C:X$ 膜の膜厚は、概ね0.2乃至50 μm が好適である。膜厚が0.2 μm より薄い場合には、 $\alpha-C:X$ 膜が下地の影響を受けやすくなり、また好適な耐久性が確保できない。また、

-1-

-8-

膜厚が50 μm より厚い場合には、かならずしも好適なクリーニング性が確保できるとは限らず、逆にクリーナーブレードの歪みと感光体との摩擦応力によりクラック又は剝離が発生しやすくなる。また感光体のとの摩擦によりチャージアップし、感光体に悪影響を及ぼす。

本発明の $\alpha-C:X$ 膜中には、前記炭化水素以外の原子を添加することが可能で、 $\alpha-C:X$ 膜の親水性、親油性、またはぬれ性等を変えることができ、感光体の種類、トナーの種類に合わせて、クリーナーブレードを調製できる。係る原子としては、ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、アルカリ原子、種々の金属原子、カルコゲン原子、周期律表第Ⅲb族元素、周期律表第Ⅳb族元素(炭素原子は除く)あるいは周期律表第Ⅴb族元素を挙げることができる。

例えば本発明においては炭化水素ガスの他に、 $\alpha-C:X$ 膜中に少なくともハロゲン原子を添加するためにハロゲン化合物ガスが使用される。ここでハロゲン原子とは、弗素原子、塩素原子、臭素

原子、及び炭素原子を云う。このようなハロゲン原子の添加はぬれ性、親油性の改良に有効である。

該ハロゲン化合物ガスにおける相状態は常温常圧において必ずしも気相で有る必要はなく、加熱或は減圧等により溶解、蒸発、昇華等を経て気化し得るものであれば、液相でも固相でも使用可能である。

ハロゲン化合物としては、例えば、弗素、塩素、臭素、炭素、弗化水素、弗化塩素、弗化臭素、弗化炭素、塩化水素、塩化臭素、塩化炭素、臭化水素、臭化炭素、炭化水素等の無機化合物、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アルキル金属、ハロゲン化アリアル、ハロゲン化珪酸エステル、ハロゲン化スチレン、ハロゲン化ポリメチレン、ハロゲン置換オルガノシラン、ハロホルム等の有機化合物が用いられる。

ハロゲン化アルキルとしては、例えば、フッ化メチル、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、フッ化エチル、塩化エチル、臭化エチル、ヨウ化エチル、フッ化プロピル、塩化プロピル、臭化プ

ロビル、ヨウ化プロビル、フッ化ブチル、塩化ブチル、臭化ブチル、ヨウ化ブチル、フッ化アミル、塩化アミル、臭化アミル、ヨウ化アミル、フッ化ヘキシル、塩化ヘキシル、臭化ヘキシル、ヨウ化ヘキシル、フッ化ヘブチル、塩化ヘブチル、臭化ヘブチル、ヨウ化ヘブチル等が用いられる。

ハロゲン化アルキル金属としては、例えば、塩化ジメチルアルミニウム、臭化ジメチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム、ヨウ化ジエチルアルミニウム、二塩化メチルアルミニウム、二臭化メチルアルミニウム、二ヨウ化エチルアルミニウム、塩化トリメチルスズ、臭化トリメチルスズ、ヨウ化トリメチルスズ、塩化トリエチルスズ、臭化トリエチルスズ、二塩化ジメチルスズ、二臭化ジメチルスズ、二ヨウ化ジメチルスズ、二塩化ジエチルスズ、二臭化ジエチルスズ、二ヨウ化ジエチルスズ、三塩化メチルスズ、三臭化メチルスズ、三ヨウ化メチルスズ、三臭化エチルスズ等が用いられる。

ハロゲン化アリアルとしては、例えば、フルオ

ロベンゼン、クロルベンゼン、ブロムベンゼン、ヨードベンゼン、クロルトルエン、ブロムトルエン、クロルナフタリン、ブロムナフタリン等が用いられる。

ハロゲン化珪酸エステルとしては、例えば、モノメトキシトリクロルシラン、ジメトキシジクロルシラン、トリメトキシモノクロルシラン、モノエトキシトリクロルシラン、ジエトキシジクロルシラン、トリエトキシモノクロルシラン、モノアリロキシトリクロルシラン、ジアリロキシジクロルシラン、トリアリロキシモノクロルシラン等が用いられる。

ハロゲン化スチレンとしては、例えば、クロルスチレン、ブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン等が用いられる。

ハロゲン化ポリメチレンとしては、例えば、塩化メチレン、臭化メチレン、ヨウ化メチレン、塩化エチレン、臭化エチレン、ヨウ化エチレン、塩化トリメチレン、臭化トリメチレン、ヨウ化トリメチレン、ジ塩化ブタン、ジ臭化ブタン、ジヨウ

-11-

化ブタン、ジ塩化ペンタン、ジ臭化ペンタン、ジヨウ化ペンタン、ジ塩化ヘキサノール、ジ臭化ヘキサノール、ジヨウ化ヘキサノール、ジ塩化ヘブタン、ジ臭化ヘブタン、ジヨウ化ヘブタン、ジ塩化オクタン、ジ臭化オクタン、ジヨウ化オクタン、ジ塩化ノナン、ジ臭化ノナン等が用いられる。ハロゲン置換オルガノシランとしては、例えば、クロルメチルトリメチルシラン、ジクロルメチルトリメチルシラン、ビスクロルメチルジメチルシラン、トリスクロルメチルメチルシラン、クロルエチルトリエチルシラン、ジクロルエチルトリエチルシラン、ブロムメチルトリメチルシラン、ヨードメチルトリメチルシラン、ビスヨードメチルジメチルシラン、クロルフェニルトリメチルシラン、ブロムフェニルトリメチルシラン、クロルフェニルトリエチルシラン、ブロムフェニルトリエチルシラン、ヨードフェニルトリエチルシラン等が用いられる。

ハロホルムとしては、例えば、フルオロホルム、クロロホルム、ブromoホルム、ヨードホルム等が用いられる。

-12-

本発明において化学的修飾物質として含有されるハロゲン原子の量は、主に、プラズマ反応を行なう反応室への前述のハロゲン化合物ガスの導入量を増減する事により制御する事が可能である。ハロゲン化合物ガスの導入量を増大させれば、本発明による $\alpha-C:X$ 膜中へのハロゲン原子の添加量を高くする事が可能であり、逆にハロゲン化合物の導入量を減少させれば、本発明による $\alpha-C:X$ 膜中へのハロゲン原子の添加量を低くする事が可能である。

本発明において、そのハロゲン原子含有量は、0.1原子%以上であればよく、最大含有量は特に制限はないが $\alpha-C:X$ 膜の構造及びグロー放電という製造面から必然的に定まる。

また、例えば本発明において炭化水素ガスの他に、 $\alpha-C:X$ 膜中に少なくとも窒素原子を添加するために窒素化合物ガスが使用される。

該窒素化合物ガスにおける相状態は常温常圧において必ずしも気相で有る必要は無く、加熱或は減圧等により溶融、蒸発、昇華を経て気化し得

るものであれば、液相でも固相でも使用可能である。窒素化合物としては、例えば、窒素、アンモニア、一酸化窒素、二酸化窒素、三酸化二窒素、五酸化二窒素、三酸化窒素等の無機化合物、アミノ基($-\text{NH}_2$)、シアノ基($-\text{CN}$)、ニトロ基($-\text{NO}_2$)、ニトロソ基($-\text{NO}$)、イソシアン酸エステル結合($-\text{NCO}$)、イソチオシアン酸エステル結合($-\text{NCS}$)、アゾチオエーテル結合($-\text{N}=\text{NS}-$)、ペプチド結合($-\text{CONH}-$)、窒素を含む複素環等の官能基或は結合を有する有機化合物が用いられる。アミノ基を有する有機化合物としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、セチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、シクロプロピルアミン、シク

ロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、エチルアニリン、ジエチルアニリン、トルイジン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、トリベンジルアミン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノヘプタン、ジアミノオクタン、フェニレンジアミン等が用いられる。

シアノ基を有する有機化合物としては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、パレロニトリル、カプロニトリル、エナンニトリル、カプリニトリル、フェラルゴンニトリル、カブリニトリル、ラウロニトリル、バルミトニトリル、ステアロニトリル、クロトンニトリル、マロンニトリル、スクシノニトリル、ダルタルニトリル、アジボニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリル、シアン化ベンジルけい皮酸ニトリル、ナフトニトリル、シアンピリジン等が用いられ

-15-

れる。

ニトロ基を有する有機化合物としては、例えば、ニトロベンゼン、ニトロトルエン、ニトロキシレン、ニトロナフタリン、等が用いられる。

ニトロソ基を有する有機化合物としては、例えば、ニトロソベンゼン、ニトロソトルエン、ニトロソナフタリン、ニトロソクレゾール等が用いられる。

イソシアン酸エステル結合を有する有機化合物としては、例えば、イソシアン酸メチル、イソシアン酸エチル、イソシアン酸プロピル、イソシアン酸ブチル、イソシアン酸フェニル、イソシアン酸ナフチル等が用いられる。

イソチオシアン酸エステル結合を有する有機化合物としては、例えば、イソチオシアン酸メチル、イソチオシアン酸エチル、イソチオシアン酸プロピル、イソチオシアン酸ブチル、イソチオシアン酸アミル、イソチオシアン酸アリル、イソチオシアン酸フェニル、イソチオシアン酸ベンジル等が用いられる。

-17-

-16-

アゾチオエーテル結合を有する有機化合物としては、例えば、ベンゼンジアゾチオフェニルエーテル、クロルベンゼンジアゾチオフェニルエーテル、ブロムベンゼンジアゾチオフェニルエーテル、ニトロベンゼンジアゾチオフェニルエーテル、フェニルジアゾメルカプトナフタリン、メトキシフェニルジアゾメルカプトナフタリン、ベンゼンジアゾチオグリコール酸、ブロムベンゼンジアゾチオグリコール酸、ニトロベンゼンジアゾチオグリコール酸等が用いられる。

ペプチド結合を有する有機化合物としては、例えば、グリセログロペプチド、グリセロイドペプチド等が用いられる。

複素環化合物としては、ピロール、ピロリン、ピロリジン、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピラゾリジン、トリアゾール、テトラゾール、ピリジン、ピペリジン、オキサジン、モルホリン、チアジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペラジン、トリアジン、イン

-865-

-18-

ドール、インドリン、ベンゾオキサゾール、インダゾール、ベンゾイミダゾール、キノリン、シンノリン、フタラジン、フタロシアニン、キナゾリン、キンキサリン、カルバゾール、アクリジン、フェナントリジン、フェナジン、フェノキサジン、インドリジン、キノリジン、キヌクリジン、ナフチリジン、プリン、プテリジン、アジリジン、アゼリピン、オキサジアジン、ジチアジン、ベンゾキノリン、イミダゾチアゾール等が用いられる。

本発明において化学的修飾物質として含有される窒素原子の量は、主に、プラズマ反応を行なう反応室への前述の窒素化合物ガスの導入量を増減する事により制御する事が可能である。窒素化合物ガスの導入量を増大させれば、本発明による $\alpha-C:X$ 膜中への窒素原子の添加量を高くする事が可能であり、逆に窒素化合物の導入量を減少させれば、本発明による $\alpha-C:X$ 膜中への窒素原子の添加量を低くする事が可能である。

本発明において、その窒素原子含有率は、0.1原子%以上であればよく、最大含有量は特に制限

はないが $\alpha-C:X$ 層の構造及びグロー放電という製造面から必然的に定まる。

また、例えば、本発明においては炭化水素ガスの他に、 $\alpha-C:X$ 膜中に少なくとも酸素原子を添加するために酸素化合物ガスが使用される。該酸素化合物ガスにおける相状態は常温常圧において必ずしも気相である必要は無く、加熱或は減圧等により熔融、蒸発、昇華等を経て気化し得るものであれば、液相でも固相でも使用可能である。酸素化合物としては、例えば、酸素、オゾン、水素気、一酸化炭素、二酸化炭素、亜酸化炭素等の無機化合物、水酸基($-OH$)、アルデヒド基($-CHO$)、アシル基($RCO-$ 、 $-CRO$)、ケトン基($>CO$)、エーテル結合($-O-$)、エステル結合($-COO-$)、酸素を含む複素環等の官能基或は結合を有する有機化合物等が用いられる。

水酸基を有する有機化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アリールアルコール、フルオロエタノール、フルオロブタノール、フェノール、シクロヘキサ

-19-

ノール、ベンジルアルコール、フルフリールアルコール等が用いられる。

アルデヒド基を有する有機化合物としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオアルデヒド、ブチルアルデヒド、グリオキサール、アクロレイン、ベンズアルデヒド、フルフラール等が用いられる。

アシル基を有する有機化合物としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、古草酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、安息香酸、トルイル酸、サリチル酸、ケイヒ酸、ナフトエ酸、フタル酸、フラン酸等が用いられる。

ケトン基を有する有機化合物としては、例えば、アセトン、エチルメチルケトン、メチルプロピルケトン、ブチルメチルケトン、ピナコロン、ジエチルケトン、メチルビニルケトン、メシチルオキシド、メチルヘブテノン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、バレロフェ

-20-

ノン、ジベンジルケトン、アセトナフトン、アセトチエノン、アセトフロン等が用いられる。

エーテル結合を有する有機化合物としては、例えば、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、エチルメチルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルアミルエーテル、ビニルエーテル、アリルエーテル、メチルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルビニルエーテル、エチルアリルエーテル、アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル、ナフチルエーテル、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等が用いられる。

エステル結合を有する有機化合物としては、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸メチル、酢酸エチ

ル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸アミル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸ブチル、酪酸アミル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸プロピル、吉草酸ブチル、吉草酸アミル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸プロピル、サリチル酸メチル、サリチル酸エチル、サリチル酸プロピル、サリチル酸ブチル、サリチル酸アミル、アントラニル酸メチル、アントラニル酸エチル、アントラニル酸ブチル、アントラニル酸アミル、フタル酸メチル、フタル酸エチル、フタル酸ブチル等が用いられる。

酸素を含む複素炭化合物としては、フラン、オキサゾール、フラザン、ピラン、オキサジン、モルホリン、ベンゾフラン、ベンゾオキサゾール、クロメン、クロマン、ジベンゾフラン、キサントン、フェノキサジン、オキシラン、ジオキシラン、オキサチオラン、オキサジアジン、ベンゾイソ

キサゾール等が用いられる。

本発明において化学的修飾物質として含有される酸素原子の量は、主に、プラズマ反応を行なう反応室への前述の酸素化合物ガスの導入量を増減する事により制御する事が可能である。酸素化合物ガスの導入量を増大させれば、本発明による $\alpha-C:X$ 膜中への酸素原子の添加量を高くする事が可能であり、逆に酸素化合物の導入量を減少させれば、本発明による $\alpha-C:X$ 膜中への酸素原子の添加量を低くする事が可能である。

本発明において、その酸素原子含有量は、0.1原子%以上であればよく、最大含有量は特に制限はないが $\alpha-C:X$ 層の構造及びグロー放電という製造面から必然的に定まる。

また、例えば、本発明においては炭化水素ガスの他に、 $\alpha-C:X$ 膜中に少なくともアルカリ金属原子を添加するためにアルカリ金属化合物ガスが使用される。ここでアルカリ金属原子とは、リチウム原子、カリウム原子、ナトリウム原子、ルビジウム原子、及びセシウム原子を云う。

-23-

該アルカリ金属化合物ガスにおける相状態は常温常圧において必ずしも気相で有る必要は無く、むしろ気相状態の化合物は少ないため、加熱或は減圧等により溶融、蒸発、昇華等を経て気化し得るものであれば、液相でも固相でも使用可能である。

アルカリ金属化合物としては、例えば、金属アルコラート、金属アクリル酸、金属メタクリル酸、或は、金属フタロシアニン等が用いられる。

本発明において化学的修飾物質として含有されるアルカリ金属原子の量は、主に、プラズマ反応を行なう反応室への前述のアルカリ金属化合物ガスの導入量を増減する事により制御する事が可能である。アルカリ金属化合物ガスの導入量を増大させれば、本発明による $\alpha-C:X$ 膜中へのアルカリ金属原子の添加量を高くする事が可能であり、逆にアルカリ金属化合物の導入量を減少させれば、本発明による $\alpha-C:X$ 膜中へのアルカリ金属原子の添加量を低くする事が可能である。

本発明において、そのアルカリ金属原子含有量

-24-

は、0.1原子%以上であればよく、最大含有量は特に制限はないが表面保護層の構造及びグロー放電という製造面から必然的に定まる。

更に、また、例えば、本発明においては炭化水素ガスの他に、 $\alpha-C:X$ 膜中に少なくとも金属原子を添加するために金属化合物ガスが使用される。ここで、金属原子とは、IIa族、IIIa族、IVa族、Va族、VIa族、VIIa族、VIII族、Ib族、IIb族の各元素およびSn、Pb、Fm、Md、No等を示す。特に本発明の目的のために好ましい金属原子としては、Be、Mg、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Mo、Ta、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Snであり、特に好ましいものは、Ca、Ti、Fe、Cu、Zn、Ag、Sn等である。このような金属原子の添加は帯電防止、即ち、感光体との摩擦帯電によるブレードがチャージアップし、リーク時に感光体に悪影響を及ぼすのを防止できる。金属原子添加により、電気抵抗値を調整し、上記問題点を解決するのに有効である。

-25-

-867-

-26-

金属化合物ガスにおける相状態は常温常圧において必ずしも気相で有る必要は無く、また、むしろ気相状態の化合物は少ないため、加熱或は減圧等により熔融、蒸発、昇華等を経て気化し得るものであれば、液相でも固相でも使用可能である。

金属化合物としては、例えば、金属アルコラート、金属アクリル酸、金属メタクリル酸、或は、金属フクロシアニン(有機金属ガス)等が用いられる。

本発明において化学的修飾物質として含有される金属原子の量は、主に、プラズマ反応を行なう反応室への前述の金属化合物ガスの導入量を増減する事により制御する事が可能である。金属化合物ガスの導入量を増大させれば、本発明による $a-C:X$ 膜中への金属原子の添加量を高くする事が可能であり、逆に金属化合物の導入量を減少させれば、本発明による $a-C:X$ 膜中への金属原子の添加量を低くする事が可能である。

本発明において、その金属原子含有量は、0.1原子%以上であればよく、最大含有量は特に制限

はないが表面保護層の構造及びグロー放電という製造面から必然的に定まる。

更に、化学的修飾物質として、 $a-C:X$ 膜中に少なくとも周期律表第Ⅲ族原子を添加するために、周期律表第Ⅲ族元素化合物ガスが使用される。

上記化合物における相状態は常温常圧において必ずしも気相で有る必要は無く、加熱或は減圧等により熔融、蒸発、昇華等を経て気化し得るものであれば、液相でも固相でも使用可能である。

周期律表第Ⅲ族元素を含む化合物としては、例えば、 B_2H_6 、 BCl_3 、 BBR_3 、 BF_3 、 $B(OCH_3)_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $Al(Oi-C_2H_5)_3$ 、 $(CH_3)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(i-C_4H_9)_3Al$ 、 $GaCl_3$ 、 $GaBr_3$ 、 $Ga(Oi-C_2H_5)_3$ 、 $(CH_3)_3Ga$ 、 $(C_2H_5)_3Ga$ 、 $In(Oi-C_2H_5)_3$ 、 $(C_2H_5)_3In$ 等を用いることができる。

上記 $a-C:X$ 膜中に含まれる周期律表第Ⅲ族元素の量は、プラズマ重合反応に用いる少なくとも周期律表第Ⅲ族元素を含む分子の量を増減することにより調整することができる。

-27-

更に、 $a-C:X$ 膜中に、少なくとも周期律表第Ⅴ族元素を添加するために、周期律表第Ⅴ族元素を含む化合物が使用される。

上記化合物における相状態は常温常圧において必ずしも気相で有る必要は無く、加熱或は減圧等により熔融、蒸発、昇華等を経て気化し得るものであれば、液相でも固相でも使用可能である。

上記化合物としては、例えば PH_3 、 PF_3 、 PF_5 、 PCl_2F 、 PCl_2F_3 、 PCl_3 、 PBr_3 、 $PO(OCH_3)_3$ 、 $P(C_2H_5)_3$ 、 $POCl_3$ 、 AsH_3 、 $AsCl_3$ 、 $AsBr_3$ 、 AsF_3 、 AsP_3 、 $AsCl_3$ 、 SbH_3 、 SbF_3 、 $SbCl_3$ 、 $Sb(OC_2H_5)_3$ 等を用いることができる。

上記 $a-C:X$ 膜中に含まれる周期律表第Ⅴ族元素の量は、プラズマ重合反応に用いる少なくとも周期律表第Ⅴ族元素を含む分子の量を増減することにより調整することができる。

更に、 $a-C:X$ 膜中に少なくともカルコゲン原子を添加するためにカルコゲン原子化合物が使用される。ここでカルコゲン原子とは、イオウ、セ

レン、テルルをいう。

上記化合物における相状態は常温常圧において必ずしも気相で有る必要は無く、加熱或は減圧等により熔融、蒸発、昇華等を経て気化し得るものであれば、液相でも固相でも使用可能である。

カルコゲン原子を含む化合物としては具体的には、例えば、 H_2S 、 $CH_3(CH_2)_2S(CH_2)_2CH_3$ 、 $CH_2=CHCH_2SCH_2CH=CH_2$ 、 $C_2H_5SC_2H_5$ 、 $C_2H_5SCH_3$ 、チオフェン、 H_2Se 、 $(C_2H_5)_2Se$ 、 H_2Te 等を用いることができる。

上記 $a-C:X$ 膜中に含まれるカルコゲン原子の量は、プラズマ重合反応に用いる少なくともカルコゲン原子を含む分子の量を増減することにより調整することができる。

更に、 $a-C:X$ 膜中に少なくとも周期律表第Ⅳ族元素を添加するために、周期律表第Ⅳ族元素を含む化合物が使用される。

上記化合物における相状態は常温常圧において必ずしも気相で有る必要は無く、加熱或は減圧等

により溶融、蒸発、昇華等を経て気化し得るものであれば、液相でも固相でも使用可能である。

周期律表第Ⅳb族元素を含む化合物としては、具体的には、例えば、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$ 、 SiF_4 、 SiH_2Cl_2 、 SiCl_4 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 GeH_4 、 GeCl_4 、 GeF_4 、 Ge_2H_6 、 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ 、 SnCl_4 等を用いることができる。

上記 $a-C:X$ 膜に含まれる周期律表第Ⅳb族原子の量は、プラズマ重合反応に用いる少なくとも周期律表第Ⅳ族原子を含む分子の量を増減することにより調整することができる。

第2図は本発明に係わるブレードクリーナー即ち、 $a-C:X$ 膜を形成するための製造装置を示し、図中(701)～(706)は常温において気相状態にある原料及びキャリアガスを密封した第1乃至第6タンクで、各々のタンクは第1乃至第6調節弁(707)～(712)と第1乃至第6流量制御器(713)～(718)に接続されている。図中(7

19)～(721)は常温において液相または固相状態にある原料を封入した第1乃至第3容器で、夫々の容器は気化のため、第1乃至第3温調器(722)～(724)により与熱可能であり、さらに夫々の容器は第7乃至第9調節弁(725)～(727)と第7乃至第9流量制御器(728)～(730)に接続されている。これらのガスは混合器(731)で混合された後、主管(732)を介して反応室(733)に送り込まれる。途中の配管は、常温において液相または固相状態にあった原料化合物が気化したガスが、途中で凝結しないように、適宜配置された配管加熱器(734)により、与熱可能とされている。反応室内には接地電極(735)と電力印加電極(736)が対向して配置され、夫々の電極は電極加熱器(737)により与熱可能とされている。電力印加電極(736)には、高周波電力用整合器(738)を介して高周波電源(739)、低周波電力用整合器(740)を介して低周波電源(741)、ローパスフィルタ(742)を介して直流電源(743)が接続されており、接続

-31-

-32-

選択スイッチ(744)により周波数の異なる電力が印加可能とされている。反応室(733)内の圧力は圧力制御弁(745)により調整可能であり、反応室(733)内の減圧は、排気系選択弁(746)を介して、拡散ポンプ(747)、油回転ポンプ(748)、或は、冷却除外装置(749)、メカニカルブースターポンプ(750)、油回転ポンプ(748)により行なわれる。排ガスについては、さらに適当な除外装置(753)により安全無害化した後、大気中に排気される。これら排気系配管に就いても、常温において液相または固相状態にあった原料化合物が気化したガスが途中で凝結しない様に、適宜配置された配管加熱器(734)により、与熱可能とされている。反応室(733)も同様の理由から反応室加熱器(751)により与熱可能とされ、内部に配された電極上には、予め弾性体膜が形成された熱伝導支持パイプ(752)が配置される。

反応室は、拡散ポンプにより予め 10^{-4} 乃至 10^{-6} Torr程度にまで減圧し、真空度の確認と装

置内部に吸着したガスの脱着を行なう。同時に電極加熱器により、電極並びに電極に固定して配されたクリーナーブレード母材(導電性支持体+有機弾性体)を、必要に応じ、所定の温度まで昇温する。基板温度はヒーター(737)により、所望の基板温度に設定される。次いで、第1乃至第6タンク及び第1乃至第3容器から適宜炭化水素並びにドーピング用化合物よりなる原料ガスを第1乃至第9流量制御器を用いて定流量化しながら反応室内に導入し、圧力調節弁により反応室内を一定の減圧状態に保つ。ガス流量が安定化した後、接続選択スイッチにより、例えば高周波電源を選択し、電力印加電極に高周波電力を投入する。両電極間には放電が開始され、時間と共に基板上に固相の膜が形成される。反応時間により膜厚を制御し、所定の膜厚に達したところで放電を停止し、 $a-C:X$ 膜をクリーナーブレード材のオーバーコート膜として得る。この $a-C:X$ 膜は、本発明により生成したドーピング原子を含有するプラズマ有機重合膜である。以上の過程により、本発明に

-33-

-869-

-34-

よるクリーナブレード材を得る。

以下、実施例を挙げながら、本発明を説明する。

なお、実施例中、有機弾性体としてはポリウレタン樹脂を使用した。

実施例 1

本発明に係わる製造装置を用いて、第1図に示した如き導電性支持体、有機弾性体、a-C:X膜をこの順に設けた本発明クリーナブレードを作製した。

第2図に示すグロー放電分解装置において、まず、反応室(733)の内部を 10^{-6} Torr程度の高真空にした後、第1、第2調節弁(707、708)を解放し、第1タンク(701)より水素ガス、第2タンク(702)よりアセチレンガス(C_2H_2)を夫々出力圧 1.0 Kg/cm^2 の下で、第1、第2流量制御器(713、714)内へ流入させた。そして各流量制御器の目盛を調整して、水素ガスの流量を 80 sccm 、アセチレンガスの流量を 60 sccm となるように設定して、途中混合器(731)を介して、主管(732)より反応室(733)内へ

流入した。夫々の流量が安定した後に、反応室(733)内の圧力が 1.1 Torr となるように圧力調節弁(745)を調整した。一方、弾性体層が形成された導電性支持体(752)を予め 60°C に加熱しておき、ガス流量及び圧力が安定した状態で、予め接続選択スイッチ(744)により接続しておいた高周波電源(739)を投入し、電力印加電極(736)に 95 Watt の電力を周波数 2.5 MHz の下で印加して約15分間プラズマ重合反応を行ない弾性体層上に厚さ $6\text{ }\mu\text{m}$ のa-C:X膜を形成した。成膜完了後は、電力印加を停止し、調節弁を閉じ、反応室(733)内を充分に排気した後、真空を破り取り出した。

以上のようにして得られたa-C:X膜につきCHN定量分析を行なったところ、含有される水素原子の量は炭素原子と水素原子の総量に対して約41原子%であった。

実施例 2

本発明に係わる製造装置を用いて、第1図に示した如き導電性支持体、有機弾性体、a-C:X膜

をこの順に設けた本発明クリーナブレードを作製した。

第2図に示すグロー放電分解装置において、ガスポンプを入れ換えた後、まず、反応装置(733)の内部を 10^{-6} Torr程度の高真空にした後、第1、第2、及び第3調節弁(707、708、及び709)を解放し、第1タンク(701)よりヘリウム(He)ガス、第2タンク(702)よりジプロピレンガス、及び第3タンク(703)より四弗化炭素ガスを夫々出力圧 1.0 Kg/cm^2 の下で、第1、第2、及び第3流量制御器(713、714、及び715)内へ流入させた。そして各流量制御器の目盛を調整して、ヘリウムガスの流量を 120 sccm 、ジプロピレンガスの流量を 90 sccm 、及び四弗化炭素ガスの流量を 65 sccm となるように設定して、途中混合器(731)を介して、主管(732)より反応室(733)内へ流入した。夫々流量が安定した後に、反応室(733)内の圧力が 1.0 Torr となるように圧力調節弁(745)を調整した。一方、弾性体の形成された導電性支持体

(752)を予め 50°C に加熱しておき、ガス流量及び圧力が安定した状態で、予め接続選択スイッチ(744)により接続しておいた高周波電源(739)を投入し、電力印加電極(736)に 100 Watt の電力を周波数 500 KHz の下で印加して約20分間プラズマ重合反応を行ない弾性体層上に厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ のa-C:X膜を形成した。成膜完了後は、電力印加を停止し、調節弁を閉じ、反応室(733)内を充分に排気した後、真空を破り取り出した。

以上のようにして得られたa-C:X膜につきCHN定量分析を行なったところ、含有される水素原子の量は炭素原子と水素原子の総量に対して約37原子%、さらにオージェ分析から、含有されるハロゲン原子、即ち、弗素原子の量は全構成原子に対し約2.1原子%であった。

実施例 3

本発明に係わる製造装置を用いて、第1図に示した如き導電性支持体、弾性体層、a-C:X膜をこの順に設けた本発明クリーナブレードを作製し

た。

第2図に示すグロー放電分解装置において、ガスポンプを入れ換えた後、まず、反応室(733)の内圧を 10^{-6} Torr程度の高真空にした後、第1、第2、及び第7調節弁(707、708、及び725)を解放し、第1タンク(701)よりアルゴン(Ar)ガス、第2タンク(702)よりアンモニア(NH_3)ガスを夫々出力圧 1.0 Kg/cm^2 の下で、及び、第1容器(719)よりスチレンガスを第1温調器(722)温度 35°C の下で、第1、第2、及び第7流量制御器(713、714、及び728)内へ流入させた。そして各流量制御器の目盛を調整して、アルゴンガスの流量を 40 sccm 、アンモニアガスの流量を 30 sccm 、及びスチレンガスの流量を 85 sccm となるように設定して、途中混合器(731)を介して、主管(732)より反応室(733)内へ流入した。夫々の流量が安定した後に、反応室(733)内の圧力が 1.2 Torr となるように圧力調節弁(745)を調整した。一方、弾性体層が形成された導電性支持体(752)

- 39 -

た。

第2図に示すグロー放電分解装置において、ガスポンプを入れ換えた後、まず、反応室(733)の内圧を 10^{-6} Torr程度の高真空にした後、第1、第2、及び第7調節弁(707、708、及び725)を解放し、第1タンク(701)より水素ガス、第2タンク(702)より亜酸化窒素(N_2O)ガスを夫々出力圧 1.0 Kg/cm^2 の下で、及び、第1容器(719)よりブタジエンガスを第1温調器(722)温度 45°C の下で、第1、第2、及び第7流量制御器(713、714、及び728)内へ流入させた。そして各流量制御器の目盛を調整して、水素ガスの流量を 90 sccm 、亜酸化窒素ガスの流量を 30 sccm 、及びブタジエンガスの流量を 60 sccm となるように設定して、途中混合器(731)を介して、主管(732)より反応室(733)内へ流入した。夫々の流量が安定した後に、反応室(733)内の圧力が 1.2 Torr となるように圧力調節弁(745)を調整した。一方、弾性体層が形成された導電性支持体(752)を予め 46°C に

- 41 -

を予め 50°C に加熱しておき、ガス流量及び圧力が安定した状態で、予め接続選択スイッチ(744)により接続しておいた低周波電源(741)を投入し、電力印加電極(736)に 120 Watt の電力を周波数 25 KHz の下で印加して約10分間プラズマ重合反応を行ない、弾性体層上に厚さ $7.0\text{ }\mu\text{m}$ のa-C:X膜を形成した。成膜完了後は、電力印加を停止し、調節弁を閉じ、反応室(733)内を十分に排気した後、真空を破り取り出した。

以上のようにして得られたa-C:X膜につきCHN定量分析を行なったところ、含有される水素原子の量は炭素原子と水素原子の総量に対して約42原子%、さらにオージェ分析から、含有される窒素原子の量は全構成原子に対し約4.9原子%であった。

実施例4

本発明に係わる製造装置を用いて、第1図に示した如き導電性支持体、弾性体層、a-C:X膜をこの順に設けた本発明クリーナブレードを作製し

- 40 -

加熱しておき、ガス流量及び圧力が安定した状態で、予め接続選択スイッチ(744)により接続しておいた低周波電源(741)を投入し、電力印加電極(736)に 200 Watt の電力を周波数 1 MHz の下で印加して約7分間プラズマ重合反応を行ない、弾性体層上に厚さ $3\text{ }\mu\text{m}$ のa-C:X膜を形成した。成膜完了後は、電力印加を停止し、調節弁を閉じ、反応室(733)内を十分に排気した後、真空を破り取り出した。

以上のようにして得られたa-C:X膜につきCHN定量分析を行なったところ、含有される水素原子の量は炭素原子と水素原子の総量に対して約46原子%、さらにオージェ分析から、含有される酸素原子の量は全構成原子に対し約1.1原子%であった。

実施例5

本発明に係わる製造装置を用いて、第1図に示した如き導電性支持体、弾性体層、a-C:X膜をこの順に設けた本発明クリーナブレードを作製した。

- 42 -

第2図に示すグロー放電分解装置において、ガスポンプを入れ換えた後、まず、反応室(733)の内部を 10^{-4} Torr程度の高真空にした後、第1、第2、及び第7調節弁(707、708、及び725)を解放し、第1タンク(701)より水素ガス、第2タンク(702)よりブタジエンガスを夫々出力圧 1.0 Kg/cm^2 の下で、及び、第1容器(719)よりリチウムターシャリーブチレート(LiO-C₄H₉)蒸気ガスを第1温調器(722)温度 140°C の下で、第1、第2、及び第7流量制御器(713、714、及び728)内へ流入させた。そして各流量制御器の目盛を調整して、水素ガスの流量を 60 sccm 、ブタジエンガスの流量を 60 sccm 、及びリチウムターシャリーブチレート蒸気ガスの流量を 25 sccm となるように設定して、途中混合器(731)を介して、主管(732)より反応室(733)内へ流入した。夫々の流量が安定した後に、反応室(733)内の圧力が 1.1 Torr となるように圧力調節弁(745)を調整した。一方、弾性体膜が形成された導電性支持体(7

52)を予め 50°C に加熱しておき、ガス流量及び圧力が安定した状態で、予め接続選択スイッチ(744)により接続しておいた低周波電源(739)を投入し、電力印加電極(736)に 65 Watt の電力を周波数 800 KHz の下で印加して約20分間プラズマ重合反応を行ない、弾性体膜上に厚さ $6\text{ }\mu\text{m}$ のa-C:X膜を形成した。成膜完了後は、電力印加を停止し、調節弁を閉じ、反応室(733)内を十分に排気した後、真空を破り取り出した。

以上のようにして得られたa-C:X膜につきCHN定量分析を行なったところ、含有される水素原子の量は炭素原子と水素原子の総量に対して約39原子%、さらにオージェ分析から、含有されるアルカリ金属原子、即ち、リチウム原子の量は全構成原子に対し約7.0原子%であった

実施例6

本発明に係わる製造装置を用いて、第1図に示した如き導電性支持体、弾性体膜、a-C:X膜をこの順に設けた本発明クリーナブレードを作製し

-43-

た。

第2図に示すグロー放電分解装置において、ガスポンプを入れ換えて、まず、反応室(733)の内部を 10^{-4} Torr程度の高真空にした後、第1、第2、及び第7調節弁(707、708、及び725)を解放し、第1タンク(701)より水素ガス、第2タンク(702)よりイソブレンガスを夫々出力圧 1.0 Kg/cm^2 の下で、及び、第1容器(719)よりトリメチル亜鉛(TMZn)の 50000 ppm の水素希釈ガスを第1温調器(722)温度 165°C の下で、第1、第2、及び第7流量制御器(713、714、及び728)内へ流入させた。そして各流量制御器の目盛を調整して、水素ガスの流量を 200 sccm 、イソブレンガスの流量を 50 sccm 、及びトリメチル亜鉛/水素ガスの流量を 200 sccm となるように設定して、途中混合器(731)を介して、主管(732)より反応室(733)内へ流入した。夫々の流量が安定した後に、反応室(733)内の圧力が 1.0 Torr となるように圧力調節弁(745)を調整した。一方、弾性体膜が

形成された導電性支持体(752)を予め 65°C に加熱しておき、ガス流量及び圧力が安定した状態で、予め接続選択スイッチ(744)により接続しておいた低周波電源(741)を投入し、電力印加電極(736)に 160 Watt の電力を周波数 5 MHz の下で印加して約45分間プラズマ重合反応を行ない、弾性体膜上に厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ のa-C:X膜を形成した。成膜完了後は、電力印加を停止し、調節弁を閉じ、反応室(733)内を十分に排気した後、真空を破り取り出した。

以上のようにして得られたa-C:X膜につきCHN定量分析を行なったところ、含有される水素原子の量は炭素原子と水素原子の総量に対して約37原子%、さらにオージェ分析から、含有される金属原子、即ち、亜鉛原子の量は全構成原子に対し約4.5原子%であった

実施例7

本発明に係わる製造装置を用いて、第1図に示した如き導電性支持体、弾性体膜、a-C:X膜をこの順に設けた本発明クリーナブレードを作製し

-45-

-872-

-46-

た。

第2図に示すグロー放電分解装置において、ガスポンプを入れ換えた後、まず、反応装置(733)の内部を 10^{-6} Torr程度の高真空にした後、第1、第2、及び第7調節弁(707、708、及び725)を解放し、第1タンク(701)よりヘリウム(He)ガス、第2タンク(702)より水素ガスを希釈した10%ジボラン(B_2H_6)ガスを夫々出力圧 1.0 Kg/cm^2 の下で、及び、第1容器(719)よりミルセンガスを第1温調器(722)温度 160°C の下で、第1、第2、及び第7流量制御器(713)、(714)、及び(728)内へ流入させた。そして各流量制御器の目盛を調整して、ヘリウムガスの流量を 70 sccm 、ジボランガスの流量を 20 sccm 、及びミルセンガスの流量を 40 sccm となるように設定して、途中混合器(731)を介して、主管(732)より反応室(733)内へ流入した。夫々の流量が安定した後に、反応室(733)内の圧力が 0.9 Torr となるように圧力調節弁(745)を調整した。一方、弾性体層が

-47-

た。

第2図に示すグロー放電分解装置において、ガスポンプを入れ換えた後、まず、反応室(733)の内部を 10^{-6} Torr程度の高真空にした後、第1、第2、及び第7調節弁(707、708、及び725)を解放し、第1タンク(701)よりアルゴンガス、第2タンク(702)より水素ガスを 20000 ppm に希釈したホスフィンガス(PH_3)を夫々出力圧 1.0 Kg/cm^2 の下で、及び、第1容器(719)よりメタクリル酸メチルモノマーを第1温調器(722)温度 25°C の下で、第1、第2、及び第7流量制御器(713、714、及び728)内へ流入させた。そして各流量制御器の目盛を調整して、アルゴンガスの流量を 40 sccm 、ホスフィンガスの流量を 100 sccm 、及びメタクリル酸メチルモノマーの流量を 60 sccm となるように設定して、途中混合器(731)を介して、主管(732)より反応室(733)内へ流入した。夫々の流量が安定した後に、反応室(733)内の圧力が 1.2 Torr となるように圧力調節弁(745)

-48-

形成された熱伝導支持パイプ(752)としては常温のままで、ガス流量及び圧力が安定した状態で、予め接続選択スイッチ(744)により接続しておいた低周波電源(741)を投入し、電力印加電極(736)に 150 Watt の電力を周波数 50 KHz の下で印加して約19分プラズマ重合反応を行ない、弾性体層上に厚さ $5\mu\text{m}$ のa-C:X膜を形成した。成膜完了後は、電力印加を停止し、調節弁を閉じ、反応室(733)内を充分に排気した後、真空を破り取り出した。

以上のようにして得られたa-C:X膜につきCHN定量分析を行なったところ、含有される水素原子の量は炭素原子と水素原子の総量に対して約50原子%、さらにオージェ分析から、含有されるⅢ族原子、即ち、ホウ素原子の量は全構成原子に対し約3原子%であった

実施例8

本発明に係る製造装置を用いて、第1図に示した如き導電性支持体、弾性体層、a-C:X膜をこの順に設けた本発明クリーナブレードを作製し

-49-

を調整した。一方、弾性体層が形成された導電性支持体(752)としては、常温のままで、ガス流量及び圧力が安定した状態で、予め接続選択スイッチ(744)により接続しておいた低周波電源(741)を投入し、電力印加電極(736)に 130 Watt の電力を周波数 150 KHz の下で印加して約25分間プラズマ重合反応を行ない、弾性体層上に厚さ $10\mu\text{m}$ のa-C:X膜を形成した。成膜完了後は、電力印加を停止し、調節弁を閉じ、反応室(733)内を充分に排気した後、真空を破り取り出した。

以上のようにして得られたa-C:X膜につきCHN定量分析を行なったところ、含有される水素原子の量は炭素原子と水素原子の総量に対して約45原子%、さらにオージェ分析から、含有される周期律表V族原子、即ち、リン原子の量は全構成原子に対し約2.8原子%であった

実施例9

本発明に係る製造装置を用いて、第1図に示した如き導電性支持体、弾性体層、a-C:X膜を

-50-

この順に設けた本発明クリーナーブレードを作製した。

第2図に示すグロー放電分解装置において、ガスポンプを入れ換えた後、まず、反応室(733)の内部を 10^{-6} Torr程度の高真空にした後、第1、第2、及び第3調節弁(707、708、及び709)を解放し、第1タンク(701)より水素ガス、第2タンク(702)よりアセチレンガス(C_2H_2)、及び第3タンク(703)より硫化水素ガスを夫々出力圧 1.0 Kg/cm^2 の下で、第1、第2、及び第3流量制御器(713、714、及び715)内へ流入させた。そして各流量制御器の目盛を調整して、水素ガスの流量を 80 sccm 、アセチレンガスの流量を 80 sccm 、及び硫化水素ガスの流量を 15 sccm となるように設定して、途中混合器(731)を介して、主管(732)より反応室(733)内へ流入した。各々の流量が安定した後、反応室(733)内の圧力が 1.2 Torr となるように圧力調節弁(745)を調整した。一方、弾性体層が形成された熱伝導支持パイプ基板(7

52)を予め 60°C に加熱しておき、ガス流量及び圧力が安定した状態で、予め接続選択スイッチ(744)により接続しておいた高周波電源(739)を投入し、電力印加電極(736)に 95 Watt の電力を周波数 1.5 MHz の下で印加して約45分間プラズマ重合反応を行ない、弾性体層上に厚さ $11\text{ }\mu\text{m}$ の $a-C:X$ 膜を形成した。成膜完了後は、電力印加を停止し、調節弁を閉じ、反応室(733)内を十分に排気した後、真空を破り取り出した。

以上のようにして得られた $a-C:X$ 膜につきCHN定量化分析を行なったところ、含有される水素原子の量は炭素原子と水素原子の総量に対して約39原子%、さらにオージェ分析から、含有されるカルコゲン原子、即ち、硫黄原子の量は全構成原子に対し、3.2原子%であった。

実施例10

本発明に係わる製造装置を用いて、第1図に示した如き導電性支持体、弾性体層、 $a-C:X$ 膜をこの順に設けた本発明クリーナーブレードを作製

-51-

した。

第2図に示すグロー放電分解装置において、ガスポンプを入れ換えた後、まず、反応室(733)の内部を 10^{-6} Torr程度の高真空にした後、第1、第2、及び第3調節弁(707、708、及び709)を解放し、第1タンク(701)より水素ガス、第2タンク(702)よりピロールモノマーガス、及び第3タンクより水素で20%に希釈したシラン(SiH_4)ガスを夫々出力圧 1.0 Kg/cm^2 の下で、第1、第2、及び第3流量制御器(713、714、及び715)内へ流入させた。そして各流量制御器の目盛を調整して、水素ガスの流量を 80 sccm 、ピロールモノマーガスの流量を 70 sccm 、及びシランガスの流量を 100 sccm となるように設定して、途中混合器(731)を介して、主管(732)より反応室(733)内へ流入した。夫々の流量が安定した後、反応室(733)内の圧力が 1.2 Torr となるように圧力調節弁(745)を調整した。一方、弾性体層が形成された導電性支持体(752)を予め 35°C に加熱してお

き、ガス流量及び圧力が安定した状態で、予め接続選択スイッチ(744)により接続しておいた高周波電源(739)を投入し、電力印加電極(736)に 95 Watt の電力を周波数 700 KHz の下で印加して約22分間プラズマ重合反応を行ない、弾性体層上に厚さ $6\text{ }\mu\text{m}$ の $a-C:X$ 膜を形成した。成膜完了後は、電力印加を停止し、調節弁を閉じ、反応室(733)内を十分に排気した後、真空を破り取り出した。

以上のようにして得られた $a-C:X$ 膜につきCHN定量化分析を行なったところ、含有される水素原子の量は炭素原子と水素原子の総量に対して約37.2原子%、さらにオージェ分析から、含有される周期律表第IV族原子、即ち、ケイ素原子の量は全構成原子に対し、約8.2原子%であった。

実施例11

本発明に係わる製造装置を用いて、第1図に示した如き熱伝導支持パイプ、弾性体層、 $a-C:X$ 膜をこの順に設けた本発明ヒートローラーを作製した。

-52-

第2図に示すグロー放電分解装置において、ガスボンベを入れ換えた後、まず、反応装置(733)の内部を 10^{-6} Torr程度の高真空にした後、第1、第2調節弁(707、708)を解放し、第1タンク(701)より水素ガス、第2タンク(702)より四フッ化炭素 CF_4 ガスを夫々出力圧 1.0 Kg/cm^2 の下で、第1、第2流量制御器(713、714)内へ流入させた。そして各流量制御器の目盛を調整して、水素ガスの流量を 80 sccm 、 CF_4 ガスの流量を 85 sccm となるように設定して、途中混合器(731)を介して、主管(732)より反応室(733)内へ流入した。夫々の流量が安定した後に、反応室(733)内の圧力が 10^{-6} Torrとなるように圧力調節弁(745)を調整した。一方、弾性体層が形成された熱伝導支持バンプ基板(752)を予め 50°C に加熱しておき、ガス流量及び圧力が安定した状態で、予め接続選択スイッチ(744)により接続しておいた低周波電源(741)を投入し、電力印加電極(736)に 200 Watt の電力を周波数 200 KHz の下で印

加して約10分間プラズマ重合反応を行ない、弾性体層上をプラズマ処理した。プラズマ処理完了後は、電力印加を停止し、調節弁を閉じ、反応室(733)内を十分に排気した後、真空を破り取り出した。

比較例1

市販のノンコートポリウレタンクリーナーブレード(東海ゴム(株)製)上に、オリゴスチレン(重合度約200)を四塩化炭素(CCl_4)に溶かした溶液を乾燥後の膜厚が約 $10\mu\text{m}$ となるようにスプレー塗布し、 100°C で1時間乾燥させた。

比較例2

市販のノンコートポリウレタンクリーナーブレード(東海ゴム(株)製)をそのまま使用した。

評価

実施例1～11、および比較例1～2で作製したクリーナーブレードの被覆性(成膜性)、チャージアップによるタッチノイズについて評価した。さらに、上記クリーナーブレードを実際の複写機(EP-470Z;ミノルタカメラ(株)製)に実装

-55-

-56-

し、A4用紙10000枚複写を行ない、初期と10000枚複写後の、耐久性(耐摩耗性)、クリーニング性、異音について評価した。

成膜性は、本発明のクリーナーブレードの構成材であるポリウレタン有機弾性体上への α -C膜(オーバーコート膜)の形成性についての判断である。

タッチノイズは20枚複写を行った後、温度 35°C 、湿度85%の環境下に12時間放置し、引き続いて複写を行った場合、クリーナーブレードに蓄積した電荷の影響で複写画像に画像ノイズが表れるかどうかの判断である。

耐久性は10000枚複写後の、クリーナーブレード表面の摩耗性の判断である。

クリーニング性については、拭き残し、融着およびフィルミングについて評価した。

拭き残しは、複写初期と10000枚後に、トナーの感光体からの拭き残しがあるかどうかの判断であり、融着は同様に感光体上にトナーによる黒点が発生するかどうかの判断であり、フィルミ

発生するかどうかの判断である。

異音は、複写工程中に耳ざわりな音が発生するかどうかの判断である。

以上の評価は○、△、×をもってランキング付けし、結果を表1に表わした。

○…良好(ミノルタ標準規格または限界サンプルにおいて評価)

△…実使用上問題無い程度

×…不良

なお、表1中、評価記号上段は複写初期の評価、下段は複写10000枚後の評価を表わす。

-57-

-875-

-58-

表 1

評価項目	耐久性 (耐摩耗性) 10k後	被覆性 (成膜性)	タッチノイズ (湿度30%)	異音	クリーニング性		
					拭き残し	融着	フィルミング
実施例1	○	○	無	無	○	○	○
実施例2	○	○	無	無	○	△	△
実施例3	○	○	無	無	○	○	○
実施例4	○	○	無	無	○	○	○
実施例5	○	○	無	無	○	○	○
実施例6	○	○	無	無	○	○	○
実施例7	○	○	無	無	○	○	○
実施例8	○	○	無	無	○	○	○
実施例9	○	○	無	無	○	○	○
実施例10	○	○	無	無	○	○	○
実施例11	○	○	無	無	○	○	○
比較例1	△	△	有	無	△	△	△
比較例2	×	—	有	有	△	×	×
					×	×	×

-59-

発明の効果

本発明に従いクリーナーブレード上の有機弾性体層上に、プラズマ重合膜を設けることにより、耐久性が向上し、さらにトナーの離型性、クリーニング性が向上する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、クリーナーブレードの概略断面図である。

第2図はグロー放電プラズマ重合装置の概略構成例である。

- (1)…オーバーコート層(a-C:X膜)
 (2)…有機弾性体層、
 (3)…導電性支持体
 (701)～(706)…タンク、
 (707)～(712)及び(725)～(727)
 …調節弁、
 (713)～(718)及び(728)～(730)
 …流量制御器(マスフローコントローラー)
 (719)～(721)…容器、
 (722)～(724)…温調器、

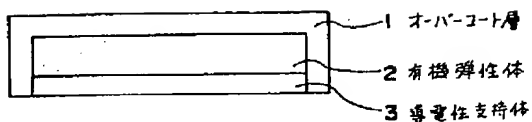
- (731)…混合器、(732)…主弁、
 (733)…反応室、(734)…配管加熱器、
 (735)…接地電極、(736)…電力印加電極、
 (737)…電力加熱器、
 (738)…高周波電力整合器、
 (739)…高周波電源、
 (740)…低周波電力用整合器、
 (741)…低周波電源、
 (742)…ローパスフィルタ、
 (743)…直流電源、
 (744)…接続選択スイッチ、
 (745)…圧力制御弁、
 (746)…排気系選択弁、
 (747)…拡散ポンプ、
 (748)…油回転ポンプ、
 (749)…冷却除外装置、
 (750)…メカニカルブースタポンプ、
 (751)…反応加熱器、
 (752)…熱伝導支持パイプ基板、
 (753)…除外装置

-80-

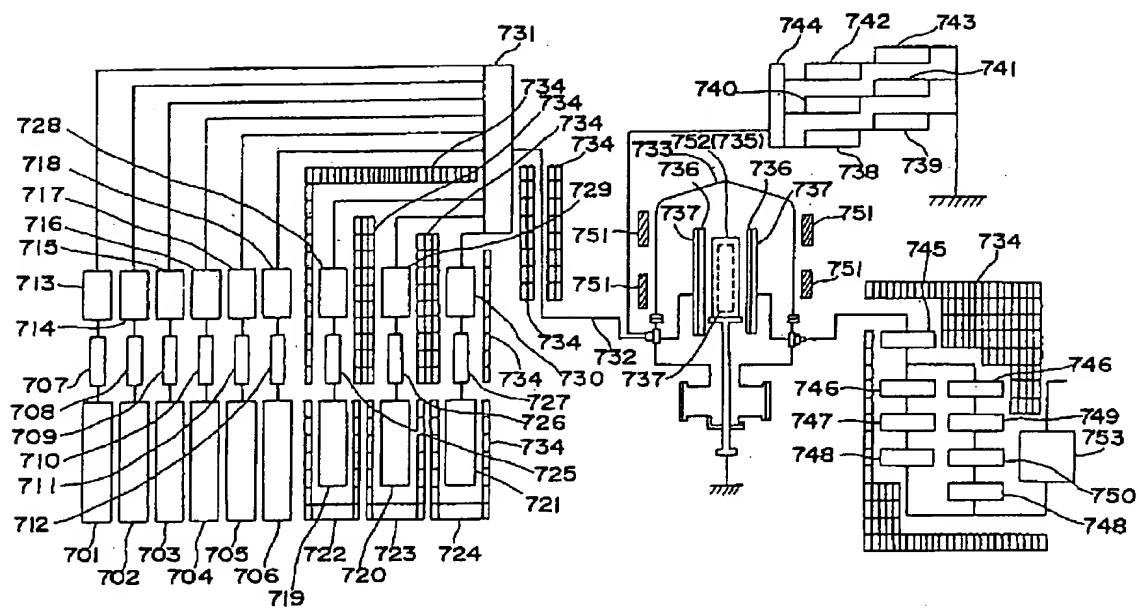
-876-

-81-

第 1 図



第 2 図



第1頁の続き

⑫発明者	土井	勲	大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 ノルタカメラ株式会社内	大阪国際ビル	ミ
⑬発明者	藤原	正典	大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 ノルタカメラ株式会社内	大阪国際ビル	ミ
⑭発明者	飯野	修司	大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 ノルタカメラ株式会社内	大阪国際ビル	ミ
⑮発明者	武富	由美子	大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 ノルタカメラ株式会社内	大阪国際ビル	ミ
⑯発明者	正木	賢治	大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 ノルタカメラ株式会社内	大阪国際ビル	ミ